

International Patent Class (Main): D01F-006/62

1/7/4

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012523914

WPI Acc No: 1999-330020/199928

Polyester fibre for sports wear and lining cloth - has specific strength shrinkage percentage and specific thermal stress value, with its elasticity and elastic recovery factor, satisfying a predetermined relationship

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11107038	A	19990420	JP 97279378	A	19970929	199928 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97279378 A 19970929

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11107038	A		7	D01F-006/62	

Abstract (Basic): JP 11107038 A

NOVELTY - The fibre contains polytrimethylene terephthalate and has strength and shrinkage percentage of 3.5 g/d or more and 13-15%, respectively. The maximum thermal stress value of fibre is 0.4-0.5 g/d at 160-180 deg. C. The polyester fibre extended to 20%, has elasticity Q (g/d) and elastic recovery factor (R) related by a formula $0.20 \leq Q/R \leq 0.45$. The maximum temperature of loss tangent (Tmax) obtained by dynamic viscoelasticity measurement is 100 - 120 deg. C.

USE - For garments like sports wear, lining cloth, etc.

ADVANTAGE - The polyester fibre has high heat stress property and soft feel.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A23; A83; F01

International Patent Class (Main): D01F-006/62

1/7/5

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012490705

WPI Acc No: 1999-296813/199925

Woven filament for textile fabrics - consists of warp filament containing polytrimethylene terephthalate fiber as one of its constituent

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11100747	A	19990413	JP 97271929	A	19970919	199925 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97271929 A 19970919

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11100747	A		4	D03D-015/04	

Abstract (Basic): JP 11100747 A

NOVELTY - The warp of polyester filament yarns having different shrinkage rate, contains polytrimethylene terephthalate as one of its constituent. Polyester filaments which has a twisting coefficient is 10,000-30,000 is used as weft. The warp and the weft are woven to form a textile fabric having cover factor 1500-3500.

USE - For textile fabrics.

ADVANTAGE - The fabric has resilience property glossiness and soft

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-107038

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.⁶

D 0 1 F 6/62

識別記号

3 0 2

3 0 1

F I

D 0 1 F 6/62

3 0 2 Z

3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-279378

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 加藤 仁一郎

宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4100 番地 旭化成
工業株式会社内

(72) 発明者 藤本 克宏

宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4100 番地 旭化成
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 高熱応力ポリエステル繊維

(57) 【要約】

【解決手段】 実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成される繊維であって、強度が 3.5 g/d 以上、沸水収縮率が 13~15%、熱応力のピーク値が 0.4~0.5 g/d、熱応力のピーク温度が 160~

$0.20 \leq Q/R \leq 0.45$

【効果】 本発明のポリエステル繊維は、布帛にした時にソフトな風合いを示し、収縮の結果、得られた布帛が 10% 程度のストレッチを示すので、肘、膝を曲げた時

180℃、弾性率 Q (g/d) と 20% 伸長時の弾性回復率 R (%) の関係が下記式 (1) を満足し、損失正接のピーク温度が 100~120℃であることを特徴とするポリエステル繊維。

・・・式 (1)

や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となる。従って、アウター、裏地、スポーツ等の用途に極めて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成される繊維であって、強度が 3.5 g/d 以上、沸水収縮率が $13 \sim 15\%$ 、熱応力のピーク値が $0.4 \sim 0.5 \text{ g/d}$ 、熱応力のピーク温度が $160 \sim$

$$0.20 \leq Q/R \leq 0.45$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱セット時に適切な量の収縮が生じるポリトリメチレンテレフタレート繊維に関し、更に詳しくは、ソフトな風合いを示し、収縮の結果、得られた布帛が 10% 程度のストレッチを示すので、肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となり得るポリトリメチレンテレフタレート繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】 テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルに代表されるテレフタル酸の低級アルコールエステルとトリメチレングリコール（1, 3-プロパンジオール）とを重縮合させて得られるポリトリメチレンテレフタレートは、優れた弾性回復性、低弾性率（ソフトな風合い）、易染性といったポリアミドに類似した性質と、耐光性、熱セット性、寸法安定性、低吸水性といったポリエチレンテレフタレートに類似した性能を併せ持つ画期的なポリマーであり、その特徴を生かして BCF カーペット、ブラシ、テニスガット等に応用されている（特開平 9-3724 号公報、特開平 8-17324 号公報、特開平 5-262862 号公報）。

【0003】 更に、ポリトリメチレンテレフタレート繊維を衣料用に展開する場合も考えられる。例えば、アウター用に用いるとそのソフトな風合い、熱セット性、寸法安定性のよさから、肌触りのよい衣料にすることができる。一方、アウター用の要求として服地に 10% 程度の伸びがほしいということがある。この程度のストレッチがあれば、肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となる。しかしながら、公知のポリトリメチレンテレフタレート繊維を用いてもそのようなストレッチ性を付与することはできなかった。もちろん、例えば、ポリトリメチレンテレフタレート繊維にポリテトラメチレングリコールのようなソフトセグメントを共重合すれば、優れたストレッチ性を付与できるが、このような繊維は、ゴム状の粗悪な風合いしか示さず、また染色堅牢性が著しく低下するために、このような共重合体を 100% 使いの繊維をアウターには用いることができない。

【0004】 本発明者らは、布帛に 10% 程度の伸びを布帛の製造過程で付与できることを見出した。すなわち、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の沸水収縮率、熱応力のピーク値とその温度をある特定の極めて限られた範囲に設定することで、布帛で 10% 程度の伸び

180°C 、弾性率 $Q \text{ (g/d)}$ と 20% 伸長時の弾性回復率 $R \text{ (}\%)$ の関係が下記式（1）を満足し、損失正接のピーク温度が $100 \sim 120^\circ\text{C}$ であることを特徴とする高熱応力ポリエステル繊維。

$$\cdots \text{式 (1)}$$

を発現できる。この現象は、布帛を形成後、収縮をうまく行うことで繊維が適度にクリンプし、いわばバネのようになって適度な伸びを発現することによる。このような現象を引き起こすのに必要な物性値は、本発明で規定したように、沸水収縮率が $12 \sim 15\%$ 、熱応力値が 0.4 g/d 以上、熱応力のピーク温度が $150 \sim 170^\circ\text{C}$ であるが、このようなポリトリメチレンテレフタレート繊維を工業的に安定な方法で製造する技術はこれまでに知られていない。

【0005】 例えば、弾性回復性に優れたポリトリメチレンテレフタレート繊維が開示されている（特開昭 52-5320 号公報）。この文献では、沸水収縮率、熱応力値等について何らふれられていないが、紡糸速度が 360 m/min と低く、更に紡糸温度が 265°C と低目に設定されている場合には、本発明者らの検討によれば、熱応力のピーク値とその温度が本発明の目標値を達成しない。尚、詳細なデータ比較は、比較例に記載する。

【0006】 特開昭 52-8123 号公報には、複屈折率が 0.0025 以上の未延伸糸を $140 \sim 210^\circ\text{C}$ で熱処理するポリトリメチレンテレフタレート繊維の製造法が開示されている。この文献においてもやはり紡糸速度が 900 m/min 以下と低く、更に紡糸温度が 265°C と低めに設定されているために、熱応力のピーク値とその温度が本発明の目標値を達成しない。

【0007】 特開昭 52-8124 号公報には、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の延伸糸を 2 段加熱する方法が開示されている。しかしながら、この文献でも紡糸速度が 360 m/min と低く、更に最終的には 180°C を越える温度で熱セットしているために熱応力のピーク値が低くなると同時に、熱応力のピーク温度が高すぎて布帛を収縮させる温度が高くなり、黄変等の問題が生じる。特開昭 58-104216 号公報には、ポリトリメチレンテレフタレートを 2000 m/min 以上で紡糸し、更に熱延伸して繊維を得る方法が開示されている。しかし、この方法では予備加熱のみ行い熱セットを施さないため、強度、熱安定性が低く、巻き締まりを起こしやすい繊維にしかない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、服地にした時にソフトな風合いと肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなく、非常に着心地のよい衣料となり得るポリトリメチレンテレフタレート繊維を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を行い、ポリマーの重合から紡糸までの詳細な検討を行った結果、上記の課題を解決できる可能性を見出し、更に検討を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成される繊維であって、強度が3.5 g/d以上、沸水

$$0.20 \leq Q/R \leq 0.45$$

【0010】本発明に用いるポリマーは、実質的にテレフタル酸と1,3-プロパンジオールとを重縮合せしめて得られるポリトリメチレンテレフタレートである。本発明において実質的にとは、ポリトリメチレンテレフタレートホモポリマーであっても以下に示すポリトリメチレンテレフタレートコポリマーであってもよいことを示す。すなわち、本発明の効果を損なわない範囲で、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸テトラブチルボスホニウム塩等の酸成分や、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等のグリコール成分、 ϵ -カプロラクトン、4-ヒドロキシ安息香酸、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が10wt%未満共重合されていてもよい。

【0011】また、ポリトリメチレンテレフタレートには、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤などを共重合、または混合してもよい。本発明に用いるポリマーには、トリメチレンテレフタレートのオリゴマーが3wt%以下含まれることが好ましく、これによって毛羽による強度低下を避けることが可能になるほか、工業的に必要な紡糸安定性を確保することできる。尚、トリメチレンテレフタレートオリゴマーとは、通常トリメチレンテレフタレート単位が2~4個繋がったオリゴマーであり、線状構造であっても、環状構造であってもよい。トリメチレンテレフタレートオリゴマーの含有量が3wt%を越える場合には、例えば、紡糸する場合、オリゴマーが紡口周りに析出し、糸切れ、毛羽が起こってしまう。尚、ここで長時間紡糸を行うためには、1.5wt%以下が好ましく、更に好ましくは1wt%以下である。更に、得られた繊維の毛羽が少なくなるという点では、0.5wt%以下、更に好ましくは0.3wt%以下が好ましく、もちろん理想的は不含である。

【0012】更に、本発明に用いるポリマー中には、分子量300以下の有機物の含有量が1wt%以下であることが好ましく、この範囲内で一層のワイピング周期の延長と着色しないとか、耐光性に優れるといった性能を確保することができる。ここで言う分子量300以下の有機物とは、ポリマーに共重合されていない有機物である。本発明者らの検討によれば、分子量300以下の有

収縮率が13~15%、熱応力のピーク値が0.4~0.5 g/d、熱応力のピーク温度が160~180℃、弾性率Q (g/d)と20%伸長時の弾性回復率R (%)の関係が下記式(1)を満足し、損失正接のピーク温度が100~120℃であることを特徴とするポリエステル繊維である。

・・・式(1)

機物としては、アリルアルコール、アクロレイン、2-ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、グリシジルメチルエーテル、オキシプロピルメチルエーテル等が存在し、これらの化合物の総量が成形性、製品耐久性、耐候性に大きな影響を与えることを見出した。分子量300以下の有機物の含有量が1wt%を越える場合には、例えば、紡糸する時に糸切れや毛羽が発生しやすくなったり、光で着色しやすいものになってしまう。好ましくは、分子量300以下の有機物の含有量が5000ppm以下であり、特に好ましくは、1000ppm以下である。もちろん、理想的には不含である。

【0013】本発明に用いるポリマーの融点としては、227℃以上であることが好ましい。ここで融点とは、220~250℃の範囲で融解と考えられるピークのピーク値と定義する。融解ピークが複数存在する場合(シヨルダピークも含む)は、低い温度のピークを融点とする。融点が227℃未満では耐候性の低下が起こりやすくなる。例えば、一度ポリトリメチレンテレフタレートを合成し、そのポリマーを200℃程度で固相重合すると、オリゴマー量は大きく低下させることができる。しかしながら、固相重合を行うと、原料ポリマーの融点は、大きく低下し、225℃にも満たない状態となる。このようなポリマーの中には、トリメチレングリコールが2量化して生成するビス-3-ヒドロキシプロピルエーテルが大量に共重合されたり、末端カルボキシル基量が増えたりする結果、紡糸安定性や耐候性が低下しやすい。好ましいポリマーの融点としては230℃以上であり、更に好ましくは233℃以上である。

【0014】本発明に用いるポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は0.4~1.5が好ましく、更に好ましくは0.7~1.2の範囲である。この範囲で、強度、紡糸性に優れた繊維を得ることができる。極限粘度が0.4未満の場合は、ポリマーの分子量が低すぎるため強度発現が困難となる。逆に極限粘度が1.5を越える場合は、熔融粘度が高すぎるために紡糸時にメルトフラクチャーや紡糸不良が生じるので好ましくはない。

【0015】本発明に用いるポリマーの製法として、好ましい一例を挙げるならば、テレフタル酸、またはテレフタル酸ジメチルを原料とし、これにトリメチレングリコールを酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸マンガンといった金属酢酸塩1種あるいは2種以上を0.03~0.1wt%加え、常

圧下あるいは加圧下でエステル交換率 90~98% でビスヒドロキシプロピルテレフタレートを得る。このように本発明の目的を達成させるためには、遷移金属以外の金属の酢酸塩を用いることが好ましい。

【0016】次に、チタンテトライソプロピオキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモンといった触媒の 1 種あるいは 2 種以上を 0.03~0.15wt%、好ましくは 0.03~0.1wt% 添加し、250~270℃ で減圧下反応させる。重合の任意の段階で、好ましくは重合反応の前に安定剤を入れることが樹脂組成物の白度、ポリトリメチレンテレフタレートオリゴマーや分子量が 300 以下の有機物量を特定量に制御できる観点で好ましい。この場合の安定剤としては、5 価または/および 3 価のリン化合物やヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0017】5 価または/および 3 価のリン化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられ、特に、トリメチルホスファイトが好ましい。ヒンダードフェノール系化合物とは、フェノール系水酸基の隣接位置に立体障害を有する置換基を持つフェノール系誘導体であり、分子内に 1 個以上のエステル結合を有する化合物である。

【0018】具体的には、ペンタエリスリトールテトラキス〔3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス (2-〔3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンゼン) イソフタル酸、トリエチルグリコール-ビス〔3 (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、2, 2-チオジエチレン-ビス〔3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートなどを例示し得る。中でもペンタエリスリトールテトラキス〔3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕が好ましい。

【0019】上記の方法で得られたポリマーには、一般

$$0.18 \leq Q/R \leq 0.45$$

的に次に示す性質を持つ。共重合されたビス-3-ヒドロキシプロピルエーテルの含有量は 0.1wt% 以下である。また、色相を b 値で示すと 10 以下、場合によっては 3 以下である。また、末端カルボキシル基量は 10~35mg 当量/kg の範囲である。本発明のポリエステル繊維の強度は 3.5g/d 以上である。3.5g/d 未満では、布帛の耐久性が低下したり、織編物を作る際の張力で毛羽が起りやすくなる。好ましくは、4g/d 以上である。

【0020】本発明のポリエステル繊維の沸水収縮率は 13~15% の範囲であることが必要である。従来技術で述べたように、布帛に適度なストレッチ性を付与させるためには、繊維を収縮させることが必要である。沸水収縮率は、繊維を収縮させた時に収縮する割合 (収縮率) を示すパラメーターであり、この範囲で得られた布帛に適度な収縮率を与えることができる。13% 未満では、そのような収縮を与えることができず、15% を越えると収縮が大きすぎて後加工での取り扱いが難しくなる。好ましくは、13.5~14.5% の範囲である。

【0021】また、本発明のポリエステル繊維の熱応力のピーク値は、0.4~0.5g/d の範囲である。布帛を構成する繊維は拘束を受けているために、収縮を起こさせるため (布帛に適度なストレッチ性を付与させるため) にはこの拘束に打ち勝つための収縮力が必要となる。熱応力のピーク値は、この繊維の収縮力を示すパラメーターとなる。0.4g/d 未満では収縮力が小さすぎて、十分な収縮を起こすことができない。0.5g/d を越えると収縮力が強すぎて、その制御がやりにくくなる。好ましくは、0.45~0.5g/d の範囲である。本発明の目的とする布帛に適度なストレッチ性を付与するためには、必要な収縮率、すなわち適切な沸水収縮率と、その収縮率を発現させるために、布帛の拘束力に打ち勝つ力、すなわち、適切な熱応力のピーク値の両方が必要となる。そして、もう一つ重要なパラメーターは熱応力のピーク温度がある。本発明のポリエステル繊維の熱応力のピーク温度が 160~180℃ であることが必要である。この温度で熱応力が最大を示すことで、この温度範囲で布帛のセット温度を設定すると、布帛を十分に収縮させることができる。160℃ 未満では温度が低すぎるために、アイロンを当てる程度の使用時の付与される温度で繊維が構造変化を起こし寸法安定性が低下してしまう。180℃ よりも高いと理由は不明だが本発明者らの検討によれば、熱応力のピーク値が 0.4g/d 以上を示さなくなる。好ましくは、165~175℃ である。

【0022】本発明のポリエステル繊維の弾性率 Q (g/d) と、20% 伸長後、1 分間放置後の弾性回復率 R (%) が下記式 (1) を満足することが必要である。

$$\dots \text{式 (1)}$$

$Q/R > 0.45$ では弾性率が高すぎるために、ソフトな風合いが得られないか、あるいは弾性回復性が不足し、一度応力が加わって変形した繊維は元に戻らなくなってしまい、形態安定性の悪い布帛しか得ることができなかつたりする。逆に、 $Q/R < 0.20$ となる領域は実質存在しないため、本発明においては、 0.18 を Q/R の下限界としている。式(1)の範囲となりうる具体的な弾性率は通常 $25 \sim 40 \text{ g/d}$ の範囲であり、弾性回復率は $80 \sim 99\%$ の範囲となる。

【0023】本発明の高強度ポリエステル繊維では、動的粘弾性測定から求められる損失正接のピーク温度（以下「 T_{max} 」と略記する）が $100 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが必要である。 T_{max} は、非晶部分の分子密度に対応するので、この値が大きくなるほど非晶部分の分子密度が高くなる。 T_{max} が 100°C 未満では、非晶部分の分子密度が低すぎて、必要な強度を達成できない。また、 T_{max} が 120°C よりも高いと、非晶部分の配向が高すぎて圧縮や屈曲に対して繊維が弱くなり、毛羽が発生しやすくなる。好ましくは、 $107 \sim 115^\circ\text{C}$ である

本発明のポリエステル繊維は、衣料用途を前提に考えられているので、マルチフィラメントが好ましく、総繊維度は $20 \sim 200 \text{ d}$ 、好ましくは $30 \sim 100 \text{ d}$ 、単糸繊維度は $0.5 \sim 5 \text{ d}$ 、好ましくは $1 \sim 3 \text{ d}$ である。また、繊維の断面形状は丸、三角、その他の多角形、扁平、L型、W型、ドッグボーン型等、制限はなく、中実繊維であっても中空繊維であってもよい。

【0024】以下、本発明の高強度ポリエステル繊維の好ましい紡糸方法を示す。紡口より押出した熔融マルチフィラメントを紡口直下に設けた $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の雰囲気温度に保持した長さ $2 \sim 80 \text{ cm}$ の保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この熔融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変え、 $1000 \sim 2000 \text{ m/min}$ で引き取り、まず未延伸マルチフィラメントをポビンに巻き取る。次に、得られた未延伸マルチフィラメントを直径 $10 \sim 30 \text{ cm}$ で $40 \sim 60^\circ\text{C}$ に加熱した余熱ロールに $3 \sim 10$ 回巻き付け、延伸しながら、余熱後 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ の熱を付与する。延伸された糸は無燃あるいは、 $2 \sim 1000 \text{ T/m}$ の撚りを掛けた後、 $500 \sim 1000 \text{ m/min}$ の速度でポビンに巻き取られる。

【0025】本発明においてポリマーを熔融紡糸する際の紡糸温度は $270 \sim 290^\circ\text{C}$ であり、更に好ましくは $270 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲である。紡糸温度が 270°C 未満では、発現される強度が低くなる傾向がある。また、紡糸温度が 290°C を越えると熱分解が激しくなり、得られた糸は着色し、また満足し得る強度、伸度を示さなくなる。

【0026】糸の紡糸速度については、 $1000 \sim 2000 \text{ m/min}$ の範囲である。紡糸速度が 1000 m/min

min 未満では、紡糸安定性は優れるが熱応力のピーク値が 0.4 g/d 以上となくなる他、生産性が大きく低下する。また、 2000 m/min を越えると、巻き取る前に非晶部の配向や部分的な結晶化が進み、延伸行程で延伸倍率を上げることができないために、分子を配向させることができず、十分な糸強度を発現できにくい。また、延伸時の延伸倍率は、紡糸速度に依存するために一概にいうことはできないが、通常は $2 \sim 4$ 倍、好ましくは $2.5 \sim 3.5$ 倍がよい。延伸倍率が2倍以下では、延伸により十分にポリマーを配向させることができず、得られた糸の強度や弾性回復率は低いものになってしまう。また4倍以上では毛羽が激しく、安定して延伸を行うことができない。尚、紡糸速度の変化による非晶部の配向については、通常複屈折率で測定できるが、同じ複屈折率の未延伸糸であっても紡糸温度や紡糸速度が異なると、異なった繊維物性を示す。従って、複屈折率で未延伸糸の物性を規定することはあまり意味がなく、紡糸温度、紡糸速度で未延伸糸の性能を区別をすることが好ましい。従って、本発明において製造法を述べる際には、紡糸温度と紡糸速度を重点において説明をした。

【0027】紡口から出た熔融マルチフィラメントは直ちに急冷させず、紡口直下に設けた $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の雰囲気温度に保持した長さ $2 \sim 80 \text{ cm}$ の保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この熔融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変えて続く延伸工程に供することが極めて好ましい。この保温領域を通過させることで、ポリマーを急冷による微細な結晶や極度に配向した非晶部分の生成を抑制し、延伸工程で延伸されやすい非晶構造を作ることができ、その結果、本発明で必要な強度、熱応力のピーク値、沸水収縮率を達成できる。

【0028】ポリトリメチレンテレフタレートは、例えば、ポリエチレンテレフタレートといったポリエステルに比較して遥かに速い結晶化速度を有しているので、このような徐冷を行うことは、微細な結晶や極度に配向した非晶部分の生成を抑制する上で極めて有効な方法である。 30°C 未満では急冷となり、延伸倍率を上げにくくなる。また、 200°C 以上では糸切れが起こりやすくなる。このような保温領域の温度は $40 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ である。また、この保温領域の長さは $5 \sim 80 \text{ cm}$ が好ましく、更に好ましくは $10 \sim 50 \text{ cm}$ の範囲である。

【0029】延伸の際に $40 \sim 60^\circ\text{C}$ に加熱した余熱ロールに $3 \sim 10$ 回巻き付け、繊維に熱を付与する。この熱付与によって分子が動きやすくなり、毛羽が発生することなく安定な延伸を行うことができる。用いる熱付与装置はロールが好ましく、ロールの直径は $10 \sim 30 \text{ cm}$ が好ましい。熱ピン等の直径が短い熱付与装置を用いると、力が加わりやすく未延伸糸が脆いことと重なって

毛羽が出るので好ましくはない。更に好ましくは50～55℃の熱付与である。余熱ロールの温度が40℃未満では熱量が足らず、延伸の際に糸切れが多発し、連続して繊維を得ることができない。また60℃を越えると延伸ロールなどの加熱ゾーンに対する繊維の滑り性が悪化するため単糸切れが多発し、毛羽が出やすくなる。特に80℃を越えると、毛羽だらけの糸になる他、糸切れが多発し、結果として繊維全体にかかる張力が不足し、十分な配向がかかなくなり弾性回復率が低下する。

【0030】延伸過程で行う熱処理は140～150℃が好ましい。驚くべきことに、この範囲の熱処理で本発明のポリエステル繊維の大きな特徴の一つである熱応力のピーク温度が160～180℃であることが達成されると同時に、熱応力のピーク値を高くすることができるからである。例えば、ポリエチレンテレフタレートでは、通常熱処理温度が熱応力のピーク値に熱処理温度が対応するが、ポリトリメチレンテレフタレートの場合には、本発明の好ましい紡糸条件を適用すると、熱処理温度を上げなくても熱応力のピーク温度を160～180℃にすることができる。150℃よりも高い温度で熱処理することを避ける理由は、毛羽が発生しやすくなり、

【0031】

【発明の実施形態】以下、実施例などを挙げて本発明をより詳細に説明するが、言うまでもなく本発明は実施例などにより何ら限定されるものでない。尚、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

(1) 極限粘度

この極限粘度 $[\eta]$ は次の定義式に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} 1 / (C \times (\eta_r - 1))$$

定義式の η_r は純度98%以上のオークロフェノールで溶解したポリエステルポリマーの希釈溶液の35℃での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値であり、相対粘度と定義されているものである。またCは、上記溶液100ml中のグラム単位による溶質重量値である。

【0032】(2) 損失正接

オリエンテック社製レオバイブロンを用い、乾燥空气中、測定周波数110Hz、昇温速度5℃/分にて、各温度における損失正接($\tan \delta$)、および動的弾性率

を測定した。その結果から、損失正接-温度曲線を求め、この曲線上で損失正接のピーク温度である T_{max} (℃)を求めた。

(3) 融点

セイコー電子社製DSCを用い、20℃/minの昇温速度で100ml/minの窒素気流下中で測定した。ここでは、融解のピークのピーク値を融点とした。

【0033】(4) PTTオリゴマーの定量

微細化したポリエステル樹脂組成物、ポリエステル繊維を、ソックスレー抽出器を用いて、クロロホルムで50時間抽出し、得られた残渣に含まれるオリゴマーを用いた試料に対する重量%で示した。

(5) 分子量300以下の有機物の構造決定と定量

(4)で得たクロロホルム液からポリエステル樹脂組成物、繊維に含まれる分子量300以下の有機物を求めた。キャピラリーカラムを備えたガスクロマトグラフィーを用いて分析を行った。用いたカラムはシリコン系とポリエチレングリコール系の2種を用いた。分離した各成分について、構造決定にはマススペクトル(GC-MS)を用い、その秤量は検量線を作成し、用いた試料に対する濃度をppmで求めた。

【0034】(6) 沸水収縮率

繊維を20cmのかせにし、沸騰した水に10分間浸けて、以下の式に従って求めた。ここで、元の長さ

(L)、処理後の長さ(L')である。

$$\text{沸水収縮率} = (L - L') \times 100 / L$$

(7) 弾性回復率

弾性回復率は、下記の方法で得られる弾性回復率として求めた。繊維をチャック間距離20cmで引っ張り試験機に取り付け、伸長率20%まで引っ張り速度20cm/minで伸長し1分間放置する。この後、再び同じ速度で元の長さ(L)までもどし、この時応力がかかっている状態でのチャックの移動距離(残留伸び:L')を読みとり、以下の式に従って求めた。

$$\text{弾性回復率}(\%) = (L - L') \times 100 / L$$

【0035】(8) 損失正接のピーク温度

オリエンテック社製のレオバイブロンを用い、乾燥空气中、周波数110Hz、昇温速度5℃/minにて、各温度における損失正接($\tan \delta$)、および動的弾性率を測定した。その結果から、損失正接-温度曲線を求め、この曲線上で損失正接のピーク温度である T_{max} を求めた。

(9) 熱応力

鐘紡エンジニアリング社製のKE-2を用いた。初過重0.05g/d、昇温速度100℃/minで測定した。

【0036】(実施例1、2)テレフタル酸ジメチルと1,3-プロパンジオールを1:2のモル比で仕込み、理論ポリマー量の0.1wt%に相当する酢酸カルシウムと酢酸コバルトの混合物(9:1)をエステル変換触

媒として加え、徐々に昇温し240℃でエステル交換反応を完結させた。得られたエステル交換物にチタンテトラブトキシドを理論ポリマー量の0.1wt%添加し、270℃で2時間反応させた。得られたポリマーの極限粘度は1.6であった。オリゴマー量は0.1wt%であり、分子量300以下の有機物量は330ppm、融点は234℃であった。紡糸は糸切れもなく、毛羽もなかった。このポリマーを用いて、表1に示す紡糸条件で75d/36fの繊維を作成した。尚、未延伸糸の複屈折率は実施例1で0.020、実施例2で0.016であった。延伸速度は800m/minで固定し、10T

/mの撚りを掛けてパーンに巻き取った。繊維物性は表1に示した。

【0037】(比較例1~5)実施例1のポリマーを用いて、75d/36fの繊維を得た。紡糸条件、繊維物性は表1に示した。比較例3、4、5のパーンには毛羽が多く認められた。特に、比較例4、5については糸切れも起こった。尚、比較例2の未延伸糸の複屈折率は0.030であった。

【0038】

【表1】

実施例	紡糸温度	紡糸速度	保温温度	余熱ロール温度	ホットプレート温度	延伸倍率	強度	伸度	弾性率	弾性回復率	沸水収縮率	熱応力ピーク値	熱応力ピーク温度	Q/R	Tmax
	℃	m/min	℃	℃	℃	倍	g/d	%	g/d	%	%	g/d	℃		℃
1	285	1600	50	55	140	3.0	4.2	28	23	88	14	0.48	170	0.26	112
2	275	1200	60	50	140	3.2	4.1	31	25	87	14	0.45	170	0.29	112
比較例															
1	265	600	50	55	140	3.4	3.1	39	23	84	14	0.34	157	0.27	111
2	265	1600	50	55	140	2.4	3.6	38	24	85	14	0.38	159	0.28	111
3	285	1600	50	55	180	3.0	3.4	30	24	80	15	0.27	175	0.30	112
4	265	360	-	80	130	4.6	3.9	30	25	81	14	0.30	152	0.31	111
5	265	4000	100	-	-	1.0	2.1	105	22	20	11	0.06	62	1.10	98

【0039】(比較例6)エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシド0.1wt%を用いた以外は実施例1を繰り返した。得られたポリマーのオリゴマー量は3.5wt%であり、分子量300以下の有機物量は1700ppm、融点は233℃であった。このポリマーを用いて紡糸を行ったが、紡口面に白い有機物が析出し、その影響を受けてパーンの端面に毛羽が発生するものが認められた。物性は、実施例1と同等であった。

【0040】(比較例7)余熱ロールの温度を30℃とした以外は実施例1と同様な方法で重合・紡糸を行った。延伸の際には糸切れが多発し、連続して繊維を得ることができなかった。

(比較例8)余熱ロールの温度を85℃とした以外は実施例1と同様な方法で重合・紡糸を行った。延伸の際にホットロールに糸が融着するため単糸切れが多発し、得られた繊維は毛羽だらけであった。

【0041】(比較例9)ホットプレートの温度を200℃とした以外は実施例1と同様な方法で重合・紡糸を行った。繊維はホットプレートのところで切れ、延伸を行うことができなかった。

(参考例1)実施例1の繊維を経糸、緯糸に用いて、平織り物を作成した。定法による精練、ピンテナーを用いて、20%巾入れをしながら、1750℃、30秒プレセットを行った後、カヤロンポリエステルブルー3RSF2%owfを用いて、pH5、分散剤存在下、130℃、60分間分散染料を用いて染色した。染色後、水洗し、170℃、30秒でファイナルセットを行った。得られた布帛はソフトな風合いを示し、経緯共に10%程度のストレッチを示した。一方、比較例1の繊維を用いて同様の布帛を作成したところ、風合いはソフトで良好なものであったが、ストレッチ性は経緯共に5%程度のストレッチ性しか示さなかった。

【0042】

【発明の効果】本発明のポリエステル繊維は、布帛にした時にソフトな風合いを示し、収縮の結果、得られた布帛が10%程度のストレッチを示すので、肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となる。従って、アウター、裏地、スポーツ等の用途に極めて有用である。